

②特願昭46-14875 ⑪特開昭47-23443
 ⑬公開昭47(1972)10.12 (全10頁)
 審査請求 無



特許公報
平成元年版

(2000円)

特許庁長官 佐々木 学 殿

1. 発明の名称 エンカ ケイエシソセイブツ
塩化ビニル系樹脂組成物

2. 発明者 二ノミヤシシ クイチヨウ
住 所 西宮市獅子ヶ口町8の32

氏 名 サイトウカズオ
(ほか2名)

3. 特許出願人 郵便番号 530
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
名 称 (094) 錦淵化学工業株式会社
代 表 者 井上徳治

4. 代理人 郵便番号 530
住 所 大阪市北区中之島3丁目3番地
名 称 錦淵化学工業株式会社内
氏 名 (6932) 弁理士 浅野真一
(他1名)

明細書

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80% (重量%以下同じ) の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、四乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (II)の優位置と、メタクリル酸メチル(II)の劣位置と、さらに、(I)と共重合可能な他の単量体の単量体(a)の単量体、(I)、(II)合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られる共重合体(I)50~1部とを(I)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

厅内整理番号

7016 48
6348 45
6348 45
6653 45



52日本分類

250C121.8
260E162.21
260E162
260A1

2.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共に重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、四乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (II)の優位置と、メタクリル酸メチル(II)の劣位置と、さらに、(I)と共重合可能な他の単量体の単量体(a)の単量体、(I)、(II)合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られる共重合体(I)50~1部とを(I)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は、加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。詳しくは、

BEST AVAILABLE COPY

塩化ビニル系樹脂と、ポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(メチルエステルを除く)よりなる群より選ばれたモノマーの優位量とメタクリル酸メチルの劣位量との共重合体とを主要な成分として含み、特別に調製された塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

ポリ塩化ビニルは、物理的性質、化学的性質に優れているため、広く使用されているが、加工温度が熱分解温度に近く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いために、加工が難かしいという欠点を持つている。又押出成形などによる表面状態やレンダー加工などによる熔融物の混練状態と製品の2次加工性などが良くないという欠点がある。

これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は、可塑剤の添加、塩化ビニルに他のモノマーを共重合する、あるいはポ

-3-

融粘度を上昇させうるような樹脂様物も知られているが、これらは少量の使用によつても、未ゲル化物(フィッシュ・アイとも呼ばれる)を残し、製品外観を全く損つてしまう。

塩化ビニル系樹脂の本来持つている長所といえる特性質を変えず、かつできうれば製品の表面状態、2次加工性等の欠点を克服して塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、加工性の優れた組成物を提供することに本発明の意義がある。

本発明組成物は、

1.(A)ポリ塩化ビニル成は、少なくとも80% (重量%以下同じ)の塩化ビニルとどれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部(重量部、以下同じ)と、(B)メタクリル酸メチル(I)50~99部をまで乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメ

リ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合する等である。しかし、これらにはいずれも欠点がある。詳しくはポリ塩化ビニル固有の優れた物理的・化学的性質を保持したままで、加工性を充分向上することができないという点である。例えば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他のモノマーを共重合した場合には、その物理的性質が大きく変化してしまう。またポリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合するものの多くは、ポリ塩化ビニルの熔融粘度を低下させ、よつて加工温度を低下させうることを要点としているが、これらのものは見掛け上はポリ塩化ビニルの流動性を向上させるけれども、流動によつて混練エネルギーが消費されるためにポリ塩化ビニルのゲル化が不充分に終つてしまつ。したがつて見掛け上透明な状態の製品となつても、その物理的性質は充分にゲル化されたポリ塩化ビニルに比べ劣ることになる。他方ポリ塩化ビニルの熔

-4-

タクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)は)の優位量と、メタクリル酸メチル(B)の劣位量と、さらに(A)と共重合可能な他の単量体(C)の単量体と、D、E合計量の20%以下量とからなる単量体混合物(D)50~1部を添加重合させて得られる二段重合物0.1~1.00部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2.(A)ポリ塩化ビニル成は、少くとも80%の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、(B)乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I)50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(A)の優位量と、メタクリル酸メチル(B)の劣位量と、さらに(A)と共重合可能な他の単量体(C)の単量体と、D、E合計量の20%

-5-

-6-

合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(Ⅰ)50~1部とを(Ⅱ)共にラテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物0.1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

である。

以下にその詳細を説明する。

本発明組成物の構成成分の一つである(Ⅰ)成分即ち塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニルまたは、塩化ビニル80部以上とこれと共重合可能なモノマーの一種または二種以上との共重合体または、後塩素化ポリ塩化ビニルをいう。これらは単独でまたは二種以上を併用することができる。

本発明組成物の構成成分の他の一つである(Ⅱ)成分を得るには以下の2種の方法が有効である。

1. メタクリル酸メチルを主づ乳化重合しその

-7-

合物)、(Ⅲ)各々別々に乳化重合して得られたポリメタクリル酸メチルとアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体を凝固後粉末状で混合する方法(粉末混合物)等はいづれも加工性、透明性に欠点をもつていた。

最終の目的塩化ビニル系樹脂組成物の中で(Ⅱ)成分の微細組織構造がどの様に影響しているのかは未だ詳細には不明であるが、軟化温度の高いポリメタクリル酸メチルの微粒子の周囲に軟化温度が低く軟いアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体が微粒子状で附着している状態のものが塩化ビニル系樹脂と混合されたときにゲル化時間を速くし末ゲル化物をなくす効果ができるのであろうと思われる。この間の事情は第1表、第2表に具体的に実験結果で示す。

二段重合物又は重合体混合物(Ⅳ)の構成要素(Ⅳ)の原料となる(Ⅰ)成分アクリル酸エステルおよびメタ

特開昭47-23443(3)

生成重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を添加重合する(二段重合物)。

2. 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチルと乳化重合で得られたアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする共重合体をラテックス状態で混合した後凝固する(ラテックス状態での重合体混合物)。

上記以外の対照方例例えば(Ⅳ)B成分の構成全単量体を一括してランダム共重合させる通常の重合法(ランダム重合物)、(Ⅳ)Aアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)を主成分とする単量体混合物を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にメタクリル酸メチルを添加重合させる方法(逆二段重

-8-

クリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヨーブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸クロロエチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヨーブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸クロロエチル等が使用される。

これらは単独でまたは、二種以上併せ用いられる。最も好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヨーブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヨーブチルを用いた場合である。

(Ⅳ)成分中の(Ⅳ)に用いられる(Ⅰ)および(Ⅳ)の構成比を変更することなく、その成分の一部をこれらと共重合する他の単量体(Ⅴ)で置き換えることは可能である。他の単量体としては、本発明組成物の長

-9-

-10-

所を減じないようにするため、図の構成要素の20%以下が望ましい。そのような单量体としては、例えば、不飽和ニトリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等）および1分子中に2ヶ以上の二重結合をもつ单量体（モノ、ジ、およびポリエチレンクリコールジメタクリル酸エステル等）其他である。

二段重合物又は重合体混合物図は、ある程度以上の重合度を持つている方が、塩化ビニル系樹脂と混合した場合有利である。その重合度は、一般に塩化ビニル系樹脂の組成および重合度とも関連があるが、0.4g/100ccベンゼン溶液50°Cで測定した比粘度が0.1以上、好ましくは0.5以上が有利である。

二段重合物又は重合体混合物図の構成要素の一つである(I)ポリメタクリル酸メチルのみを塩化ビ

-11-

がかかり多い。

また、図の共重合体のみを塩化ビニル系樹脂と混練すると未ゲル化物はなくなるが半透明ないし不透明な組成物しか得ることができず又ゲル化促進作用も劣る。

しかしに、本発明により(I)及び図から構成される二段重合物又はラテックス状態で混合された重合体混合物図を塩化ビニル系樹脂と混練すると上記欠点が解消されゲル化時間が非常に早く未ゲル化物がない。しかも透明性の良い組成物が得られる。また塩化ビニル系樹脂の持つている優れた物理的性質、化学的性質を低下させることがない。そして図成分の添加の結果製品の表面状態は滑かで光沢があり、2次加工において例えば、真空成形時に深絞りし易くなる等の長所が具備される。二段重合物又は重合体混合物図は、塩化ビニル系樹脂(A)100部に対して、0.1~100部を用いる

-13-

特開昭47-23443 (4)

ニル系樹脂と混練することはよく知られている。しかるに、ポリメタクリル酸メチルは、通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては、分散が充分になされず、未ゲル化物を非常に多く残してしまう。加工条件を強めてポリメタクリル酸メチルを分散させて未ゲル化物をなくするまで加工を続けると、塩化ビニル系樹脂は熱劣化のため実用に向かなくなる。また、ポリメタクリル酸メチルの重合度を下げて、熱流動性を大きくしたもののは、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物の残存はなくなるけれども、塩化ビニル系樹脂の加工性改良効果はまつたくなく、ゲル化促進作用および製品の表面状態、2次加工性は改良されない。

又メタクリル酸メチルにアクリル酸エステルや他のメタクリル酸エステルを共重合して熱流動性を改良したランダム共重合体では稍改良されているが、やはりゲル化促進効果は少く未ゲル化物

-12-

のが適当である。図成分が100部を超えると難燃性、耐薬品性に劣り、0.1部以下の場合は、優れた加工性を具備する事が実質的になくなるためである。

二段重合物又は重合体混合物図中の構成要素図が(I)より優位置である場合には、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が低下するので望ましくない。

図の構成要素図はアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル（メチルエステルを除く）(II)の優位置と、メタクリル酸メチル(III)の劣位置、および20%以下の共重合可能な他種单量体(IV)とから構成されるが、塩化ビニル系樹脂(A)およびポリメタクリル酸メチル(II)の両者に對し良い相溶性をもち、かつその軟化温度が両者に比べ、かなり低いことが、未ゲル化物のない、かつゲル化促進性の優れた、ゲル化の良い状態で塩化ビニル系樹脂組成物を得るために有効であつて、図の軟化温

-14-

度を低く保つたのにその構成成分中で(a)が(b)より優位量必要であり、それが劣位量になると、最終組成物には、未ゲル化物が残存する。

塩化ビニル系樹脂(a)と二段重合物又は重合体混合物(b)の混合のし方は、一般に行なわれている方法に従い、制限はない。

二段重合物又は重合体混合物(b)の構成要素(I)及び(II)を得るために実施する乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の重合開始剤を使用することができます。重合度は重合濃度および連鎖移動剤等を通常の方法で組み合わせることにより、任意に調節される。

本発明組成物は、通常の加工温度で塩化ビニル系樹脂が示すよりもむしろ高い熔融粘度を示すことを持続の一つとし、成形されたものの透明性、表面状態の改良、2次加工性に優れ、かつ未ゲル

-15-

せた。さらにその後、アクリル酸エチル1.5部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を1時間の間に追加した。追加終了後も、そのまま1時間30分内容物を60°Cに保ち、その後冷却した。重合転化率は99.5%であつた。このラテックスを食塩で塩析凝固し、汎過、水洗、乾燥して重合体試料(1)9.8部を得た。この重合体試料(1)は、0.4g/100mlベンゼン溶液を50°Cで測定して得た比粘度は1.60であつた。

同様な操作を行なつて、対照試料として重合体試料(2)～(4)を得た。ただし、重合体試料(2)は重合物(I)該当するメタクリル酸メチルのみを重合させたものであり、重合体試料(3)は重合物(II)に該当するアクリル酸エチル1.5部とメタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物を重合させたものである。重合体試料(4)は、重合体試料(1)を構成する単量体を一括混合して重合したランダム共重合物

化物のない、また物理的性質、化学的性質を低下させないことを特徴とする。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、または加えずに成形に使用することができる。

以下に発明の内容とその効果を実施例によつて示す。

(実施例1)

攪拌機つき反応器に、あらかじめ水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部および過硫酸アンモニウム0.1部を入れ、さらに水を加えて、水の全量を200部とする。空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しつつ内容物を60°Cに昇温する。これにメタクリル酸メチル80部を4時間の間に追加した。モノマーの追加終了後も加熱攪拌をし1時間続け重合を実質的に完結さ

-16-

である。

得られた試料は、ポリ塩化ビニル(平均重合度660)100部、オクチル錫メルカバチド系安定剤1.5部、大豆油のエポキシ化物1.5部、ステアリン酸ナトリウム1.0部および、脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料5部を混合し、以下の試験に供した。結果はまとめて第1表に示す。

第1表

B 成 分 の 構 成 成 分 内 容	重合物(IV)の製造方法の説明	本発明例		1 対 3 例 4		
		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
	重合物(IV)を構成するモノマーを混合して重合した後、同一条件で(II)のモノマーを添加して重合した	80	100	0	0	0
	モノマーを構成するモノマーを混合して重合した後、同一条件で(II)のモノマーを添加して重合した	18	0	65	(18)	0
	モノマーを構成するモノマーを混合して重合した後、同一条件で(II)のモノマーを添加して重合した	7	0	85	(87)	0

-17-

-18-

重合物(1)中の(1)の割合(%)		65	-	65	-	
重合物(1)/(2)比		80/20	100/0	0/100	-	
加工性 透明性	未ゲル化物	なし	非常に多い	なし	かなり多い	なし
	ゲル化時間(分)	0.8	1.5	1.0	1.0	4.0
	ゲル化の程度	1	3	2	2	4
	全光線透過率(%)	72.0	69.0	8.0	72.0	72.0
	曲価(%)	8.5	(度1)	(度2)	8.5	4.5
	单波長透過率T400(%)	51.5	2.5	0	48.0	48.5
	T600(%)	75.5	65.0	0	72.0	68.0

(注1) 透明板に未ゲル化物が多く、曲価の測定が不能

(注2) 透明板が白濁しているため、曲価の測定が不能

ここに「加工性」はブランスター・プラスチック試験機を使用し、55.0タの試料を160°Cのミキサー温度で加工試験を行なつた。

「ゲル化時間」は、加工開始後混練抵抗値が最高を示す時間(分)を示し、短かいほど加工が容易で、ゲル化が早く、またゲル化促進性の良いことを意味する。

-19-

いことを示し、「曲価」は数字の小さいほど良い。
「单波長透過率」は400mμおよび600mμの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エチル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにどりを生ずることが多いがそのにどりの程度はT400によつて判断することができる。
T600の測定値は全光線透過率とはほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。
(以下「透明性」については配合、テストピース作製方法、測定方法とも同一)

この結果より、本発明重合体試料(1)は、对照重合体試料(1)、(2)に比べ、「加工性」、「透明性」ともはるかに優れており、本発明試料と同一モノマー組成をもち、混合してランダム共重合物とした对照重合体試料(3)に比べて、「加工性」では特

殊する。また「未ゲル化物」(フィッシュ・アイとも呼ばれるもの)は混練抵抗値が最高に達した後、10分間混練を続け、充分加工を行なつた試料を取り出し、ロールにて0.5mm以下に厚みになるよう伸ばしたシートを肉眼で判定した。「ゲル化の程度」は未ゲル化物判定時の組成物のゲル化の程度をその透明感で肉眼判定した。ゲル化が充分に進んでいない塩化ビニル樹脂組成物は内部に空洞があるため、充分な透明感が得られないからである。判定は、数字の小さい程ゲル化の程度が進んでいる。(以下「加工性」については、配合、測定方法、判定方法とも同一)

また「透明性」については、150°Cロールにて5分混練後、160°C、15分プレスを行ない5mm厚みの板を作製した。「全光線透過率」および「曲価」は、JIS X-6714に準じて測定した。
「全光線透過率」は数字の大きい程、透明性の良

-20-

いことを示し、「曲価」は数字の小さいほど良い。
「单波長透過率」は400mμおよび600mμの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エチル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青っぽいにどりを生ずることが多いがそのにどりの程度はT400によつて判断することができる。
T600の測定値は全光線透過率とはほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値は、それぞれ数字の大きい程良いことを示す。

(実施例2)

重合物(1)の調整方法により、塩化ビニル系樹脂と混合した場合にどのような差が現われるかを見るため、次のような試料を作成して、実施例1と同様な試験を行つた。(1)重合体試料(1)を実施例1で測定したデータを参考データとした。この試料は一部にクラフトまたはプロック構造を持つていることが考えられる。

-21-

-22-

(1) 薄合体試料(2)および(3)のラテックス(各々の平均粒子径は、ほぼ1000Å)を、薄合体試料(1)と同一組成となるように、8対2の割合でラテックスブレンドを行ない、食塩にて全体を共沈殿させて後、水洗、乾燥させたものを試料とした。

(2) 対照試料として、薄合体試料(2)および(3)のラテックスを、別々に、凝固、乾燥させ、ポリ塩化ビニルとはほぼ同じ粒度分布としたパウダーを、薄合体試料(1)と同一組成となるように8対2の割合で、パウダーブレンドして試料とした。

(3) 対照試料として、薄合体試料(1)と全體の構成モノマーは同一とし、(1)と(2)を順序を逆に重合させたものを試料とした。即ち実施例1に詳述した重合雰囲気において、アクリル酸エチル13部、メタクリル酸メチル7部よりなるモノマー混合物(薄合物Ⅱに該当する)を1時間の間に追加し、終了後も加熱搅拌を1時間続け、重合を実質的に

完結させた後、メタクリル酸メチル80部(薄合物Ⅰに該当する)を4時間の間に追加し、そのまま1時間50分内容物を60°Cに保つた後冷却して撹拌装置を回し、乾燥して得られた。

上記4点の試料は、粒子の大きさが、未ゲル化物の残存に影響を与えることを考慮して、すべて、ほぼ使用したポリ塩化ビニルと粒度分布が同じになるように調整した。

結果はまとめて第2表に示す。

第2表

試料記号	本発明試料			対照試料		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Bの調製方法の説明						
薄合物(2)	薄合物(1)を (1+1)で調成するモノマー を調成するモノマー量	メタクリル酸メチル	80	80	80	80
薄合物(3)	薄合物(1)を 調成するモノマー量	アクリル酸エチル メタクリル酸メチル	18 7	18 7	18 7	18 7

最適組成物の性質	薄合物(1)中のモの割合				
	65	68	65	65	
	薄合物(2)の(I)/II比	80/80	80/80	80/80	80/80
加工性	未ゲル化物 ゲル化時間(h)	なし 0.3	なし 0.4	かなり多い 1.8	かなり多い 1.8
	ゲル化の程度	1	1	8	8
透明白性	全光透通率 (%) 吸光度 半波長透通率(200nm) 700nm	77.9 2.5 51.5 74.5	72.0 2.6 50.7 74.6	71.0 (注1) 5.9 51.8	72.8 4.5 42.0 72.0

(註1) 透明板に未ゲル化物が多く、墨の固定が不能

この結果より、本発明組成物は、薄合物(2)の調製方法によつて、未ゲル化物のない、ゲル化時間の早い、ゲル化の程度のよいものを得ることができる。最も好ましいものは、(1)次に(2)の方法によるものである。

(実施例5)

実施例1と同様を操作を行い、薄合物(2)のIおよびIIの各モノマー構成量は第3表のようにして、

IIのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル(メチルエステルは缺く)とロメタクリル酸メチルとの比率を変えて、薄合体試料(2)を得た。実施例1と同様な試験を実施した。結果はまとめて第3表に示す。なお、実施例1で得た薄合体試料(1)についての結果を併記する。

第3表

薄合体試料番号	本発明試料			対照試料		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
薄合物(2) 薄合物(1) (1+1)を調成するモノマー を調成するモノマー量	メタクリル酸メチル アクリル酸エチル メタクリル酸メチル アクリロニトリル 4,4-ジカルボン酸メチル	80 18 7 7 7	80 10 8 10 10	70 18 10 10 10	80 10 10 10 10	80 10 10 10 10
薄合物(2)中のモの割合(%)	65	65	75	67	65	60
薄合物(2)の(I)/II比	80/80 80/80 80/80 70/70 80/80 70/70	80/80 80/80 80/80 70/70 80/80 70/70	80/80 80/80 80/80 70/70 80/80 70/70	80/80 70/70 80/80 70/70 80/80 70/70	80/80 70/70 80/80 70/70 80/80 70/70	80/80 70/70 80/80 70/70 80/80 70/70

最 高 組 成 物 の 性 質	加工性	未ゲル化物									
		なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし	なし
	ゲル化時間(分)	0.8	0.6	0.5	0.4	0.4	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0
	ゲル化の程度	1	1	1	1	1	1	2	3	3	3
透明性	全光透通率 (%)	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
	値	48	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	半波長透通率 (%)	74.000	81.5	80.0	81.0	81.5	69.5	64.0	65.0	66.0	66.0
	Tg(°C)	72.5	72.5	72.7	72.8	72.0	74.0	48.5	70.5	72.0	72.0

对照重合体試料(9)、即ちは重合物Ⅱ中の α の含量が少ないので、未ゲル化物を残しましたゲル化時間も遅く、对照重合体試料(9)、即ちは重合物Ⅱが α のみであり、 β -メタクリル酸メチルを含まないために、透明性に劣り、未ゲル化物も残りやすい。本発明組成内で重合物Ⅱに他種モノマーを使用した重合体試料(9)は、同等の効果をあげていることがわかる。本発明重合体試料はいずれも加工性、透明性に優れていることがわかる。

-27-

第 4 表

最 高 組 成 物 の 性 質	重合体試料番号	本発明試料				対照試料				
		04	01	04	09	04	03	05	08	09
	重合物Ⅳ/重合物Ⅰ (1+1)モル比で重合する モノマーの量	アクリル酸メチル	85	80	80	80	100	60	40	20
	重合物Ⅲ を構成するモノマーの 量	アクリル酸エチル	4	15	4	7		40	24	
		アクリル酸カルボン酸			8	6			18	
		アクリル酸エチル				15			20	
		アクリル酸メチル				15			20	
		アクリル酸カルボン酸	1	7	3	7	10	20	18	20
	重合物Ⅱ中の α の割合(%)	75	65	70	65	75	-	67	70	75
	重合物Ⅲ/Ⅰ比	95/5	90/10	90/10	90/10	100/0	60/40	60/40	90/10	40

-28-

最 高 組 成 物 の 性 質	加工性	未ゲル化物									
		残 る α %	なし	なし	なし	なし	あり	残 る β %	なし	なし	なし
	ゲル化時間(分)	1.1	0.8	0.7	0.6	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ゲル化の程度	1	1	1	1	1	2	1	3	3	3
透明性	全光透通率 (%)	72.0	72.0	72.7	72.5	72.0	69.0	61.7	60.0	40	
	値	48	55	55	55	55	40	32	16.7	55	(32)
	半波長透通率 (%)	74.000	81.5	80.0	81.0	81.5	69.5	65	51.5	0	
	Tg(°C)	72.5	72.5	72.7	72.8	72.0	66.0	58.0	48.0	0	

(注 1) 透明板に未ゲル化物が多く、最高の測定が不能

(注 2) 透明板が白濁しているため、最高の測定が不能

この結果より重合物ⅢのⅠおよびⅡの量は、Ⅰとして、50及至99部、Ⅱとして50~1部が透明性の点では適らしい。

(実施例 5)

実施例 1 の方法で重合体試料(1)を作り、以下の試験を行なつた。対照試料として、重合体試料(1)

を含まないものと比較した。

(1) ポリ塩化ビニル(平均重合度 1040) 100部をよりタルカルカチド系安定剤 5部をびステアリン酸ラウリル 1部に重合体試料を 10 部混和し、140°Cでロール混練を行つたところ、容易にロールへ巻付き、透明なシートを得た。このシートは折り曲げても割れなかつた。重合体試料(1)を含まない組成物は140°Cではロールへの巻付きに時間がかかり、得られたシートは折りまげると必ず割れてゲル化不足である。充分な強さを持つシートを得るには155°Cのロール温度が必要であつた。

また、ポリ塩化ビニル(平均重合度 2500)を使用した場合にも、充分な強さを持つシートを得るためのロール温度は約 15°Cの違いがあつた。

(2) ポリ塩化ビニル(平均重合度 760)を使用して、(1)の配合で、重合体試料(1)を 10 部混合し、155

-29-

-30-

℃ロール混練を5分行い、0.5mm厚みのシートを得た。このシートは160℃に加熱後、真空成形を行なつたところ、深絞りが可能であつた。重合体試料(1)を含まない組成物は、真空成形で、破れがひどく成形不能であつた。これらのシートを165℃にてプレスを行ない、切削加工して得られたJISZ2号ダンベル試験片の引張速度100mm/min 140℃における破断時の伸びは、重合体試料(1)を含むものが、200%であるのに対し、重合体試料(1)を含まないものは65%であつた。

(b) ポリ塩化ビニル(平均重合度660)87部および耐衝撃強化剤(メタクリル酸メチルーブタジエニースチレン共重合樹脂:カネエースヨー-12、純潤化学工業製)15部およびオクチル鉛メルカバード系安定剤15部、大豆油のエボキシ化物15部、ステアリン酸ブチル10部、および脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料

-51-

であり、混練されたものは、ゲル化が不充分であつた。

側塩素含量6.6%の後塩素化ポリ塩化ビニル(平均重合度800)100部および船系安定剤5部および金属石鹼5部に重合体試料(1)を5部混合し、6.5-4の押出機(L/D22, 0.8, 5.5)を使用して、中空パイプを押出した。この結果、表面状態の良好な、良くゲル化の進んだパイプを得ることができた。重合体試料(1)を含まないものは、パイプ表面に光沢のないかすれた部分の多い、かつ光沢のないものしか得られなかつた。本発明組成物は塩化ビニル系樹脂が後塩素化ポリ塩化ビニルであつても、ゲル化を容易にすることがわかる。

特許出願人
純潤化学工業株式会社
代理人
弁理士 横野真一
同 市村彰三

-52-

(1) 2部を混合し、プロー成形の試験を実施した。重合体試料(1)を2部含むものは、プロー成形の運転開始後5時間経過しても、プロー瓶の外観に変化はなく、未ゲル化物のない、表面光沢の良い瓶が得られた。しかし重合体試料(1)を含まないものは、運転開始後約1時間で表面光沢のない瓶となつた。このことは、重合体試料(1)を含む本発明樹脂組成物は、長時間安定な生産ができるこことを意味している。

(c) 許可ビニル含量8%の塩化ビニル系共重合樹脂(平均重合度800)100部および船系安定剤5部に重合体試料(1)を5部混合し、ラバベンダー・ラストラグラフにて、加工性を判定したところ、ゲル化時間は0.1分であつた。また混練されたものは良くゲル化しており、未ゲル化物もなかつた。重合体試料(1)を含まないものは、ゲル化時間が1.0分

-52-

5.添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 願書副本 | 1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |
| (3) 委任状 | 1通 |

6.前記以外の発明者、代理人

- | | |
|---------|--|
| (1) 発明者 | 神戸市兵庫区吉田町1丁目32番地
都葉美 |
| | 神戸市兵庫区吉田町1丁目32番地
都葉美 |
| (2) 代理人 | 大阪市北区中之島3丁目5番地
純潤化学工業株式会社内
(6509)弁理士市村彰三 |

(自発)手続補正書

昭和46年11月6日

特許庁長官 井土武久殿

1. 事件の表示 特願昭46-14875

2. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区中之島3丁目5番地
(094) 鎌淵化学工業株式会社
代表取締役 井上徳治

4. 代理人 大阪市北区中之島3丁目5番地

鎌淵化学工業株式会社内
(6932) 弁理士 浅野真一

同 所

(6509) 弁理士 市村彰三



5. 補正の対称

- (A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
(B) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(別紙)

(1)

2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80% (重量%以下同じ) の塩化ビニルとこれと共に重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部 (重量部、以下同じ) と、(B) メタクリル酸メチル(I) 50~99部をまづ乳化重合し、その生成重合体ヲテックスの存在下に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (a) の優位置と、メタクリル酸メチル(B) の劣位置と、さらに(a)、(b)と共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物(I) 50~1部を添加重合させて得られる二段重合物(I) 1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. (A) ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルとこれと共に重合可能な単量体との

6. 補正の内容

(A) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の補正

(1) 明細書第5頁第16行目

「をまで」を「をまづ」に訂正します。

(2) 明細書第16頁第17行目

「加熱攪拌をし」の「し」を削除します。

(3) 明細書第17頁第2行目

「メダグリル酸メチル」を「メタクリル酸メチル」に訂正します。

(4) 明細書第17頁第12行目

「物(I)該当する」を「物(I)に該当する」に訂正します。

(5) 明細書第21頁第14行目

「合体試料(I)、(2)に」を「合体試料(2)、(3)に」に訂正します。

(6) 明細書第21頁第17行目

「重合体試料(3)に」を「重合体試料(4)に」に訂正します。

(7) 明細書第33頁第10から11行目

「光沢のない」を「全面の光沢の少ない」に訂正します。

(B) 特許請求の範囲の補正については「別紙の通り」です。

(2)

共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニル100部と、(B) 乳化重合で得られたポリメタクリル酸メチル(I) 50~99部と、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (a) の優位置と、メタクリル酸メチル(B) の劣位置と、さらに(a)、(b)と共重合可能な他種の単量体(c)の単量体a、b、c合計量の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(I) 50~1部とを(I) 共にテックス状態で混合した後、凝固させて得られた重合体混合物(I) 1~100部とを混合してなる加工性・物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(3)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.